



کاربود فرآیند فتوکاتالیستی Ag-ZnO/UV-C در تجزیه سم ۴-دی کلروفنوكسی استیک

اسید در محلول های آبی

نویسنده‌گان: محمد تقی قانعیان^۱، مصوومه طباطبایی^۲، محمد حسن احرامپوش^۳، علی دهقانی^۴، محمدرضا نفیسی^۵

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوqi یزد
۲. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد
۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوqi یزد
۴. استادیار گروه اپیدمیولوژی و آمار، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوqi یزد
۵. نویسنده مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوqi یزد تلفن تماس: ۰۹۱۳۱۵۶۹۵۶۶ Email:mreza.nafisi@yahoo.com

اطلاع بهداشت

چکیده

مقدمه: انواع گوناگونی از سموم به منظور مبارزه با علف‌های هرز مورد استفاده قرار می‌گیرند. ورود بقاوی‌ای این آلاینده‌های مقاوم به منابع تأمین آب شرب می‌تواند اثرات مخربی بر سلامت انسان و محیط‌زیست داشته باشد. در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته برای حذف سموم از محیط‌زیست به ویژه محیط‌های آبی، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

روش بررسی: در این تحقیق، نمونه‌های مورد نظر با اضافه نمودن غلظت‌های (L) ۳۰، ۲۰، ۱۰ mg/L از سموم مورد مطالعه به آب دیونیزه تهیه گردید. نمونه‌ها در مراحل جداگانه در سیستم ناپیوسته با مقدار کاتالیزور (g/L) ۴ و pH (۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳) و زمان تماس (۱۱۰، ۱۸۰، ۲۴۰ دقیقه) در معرض تماس توأم UV-Ag/ZnO و UV-C قرار گرفتند.

یافته‌ها: بر اساس نتایج با کاهش غلظت سم (4-D) (2) و افزایش زمان واکنش، راندمان تجزیه افزایش می‌یابد. و بیشترین راندمان تجزیه برای زمان ۲۴۰ دقیقه و غلظت اولیه سم (4-D) (2) ۱۰ mg/L برابر ۹۶ درصد بوده است. همچنین مطالعه سینتیک تجزیه سم (4-D) (2) توسط فرآیند فتوکاتالیستی Ag/ZnO در حضور نور UV-C با مدل شبیه درجه اول مطابقت دارد.

نتیجه گیری: بیشترین کارایی تجزیه سم (4-D) (2) توسط فرآیند فتوکاتالیستی Ag/ZnO تحت شرایط pH خنثی و با افزایش زمان واکنش و کاهش غلظت سم (4-D) (2) حاصل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، نانوذرات، علف کش ۴-دی کلروفنوكسی استیک اسید، Ag/ZnO، آلدگی آب

دوماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال چهاردهم

شماره: ششم

ویژه‌نامه ۱۳۹۴

شماره مسلسل: ۵۴

تاریخ وصول: ۱۳۹۲/۵/۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۷/۵



مقدمه

هستند (۴۷). فرآیندهای اکسیداسیون فتوکاتالیستی توسط اکسیدهای فلزی و نیمههادی‌ها در تجزیه آلاینده‌های آلی و عوامل میکروبی در سال‌های اخیر مورد توجه ویژه قرار گرفته است. مکانیزم این فرآیندها، تابش اشعه فرابنفش به فتوکاتالیزور و متعاقب آن برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی است. برانگیختگی الکترون باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول‌های آبی شده و همچنین با رفتن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی حفره‌هایی در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود که بسیار فعال بوده و می‌تواند مستقیماً با آلاینده‌های آلی جذب شده بر سطوح کاتالیست وارد واکنش شود یا غیرمستقیم از طریق تشکیل رادیکال هیدروکسیل این کار را انجام دهد. این فرآیندها جزوی از عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته ناهمگن (AOPs) بوده که در حذف آلاینده‌های زیستمحیطی، از اهمیت خاصی برخوردار هستند (۸). در این تحقیق سعی شده است تا اثر فرآیند فتوکاتالیستی AG-ZnO/UV-C در تخریب ۲ و ۴-دی-کلروفوکسی استیک اسید (2,4-D) که یکی از سوم مولکول‌های غلظت اولیه سم (۱۰ mg/L)، زمان تماس (۲۰، ۳۰ دقیقه) و مقدار فتوکاتالیزور (L/4g و ۱، ۲، ۳) بوده است. برای انجام این تحقیق ابتدا محلول غلظت ۱۰۰ mg/L

روش بررسی

این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی است، که طی آن تجزیه فتوکاتالیستی بر روی نمونه‌ها و به صورت منقطع انجام شده است. متغیرهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل pH (۱۱، ۹، ۷، ۵، ۳)، غلظت اولیه سم (۱۰ mg/L)، زمان تماس (۲۰، ۳۰ دقیقه) و مقدار فتوکاتالیزور (L/4g و ۱، ۲، ۳) بوده است. برای انجام این تحقیق ابتدا محلول غلظت

در میان مواد شیمیایی متعددی که در بخش کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ۴-دی-کلروفوکسی استیک اسید ترکیبی است که به‌طور گسترده برای کنترل علف‌های هرز مورد استفاده قرار می‌گیرد. بقایای این ترکیب به علت حلالیت زیاد پس از مصرف به راحتی به آب‌های سطحی راه می‌یابد. آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا حد مجاز برای این علف‌کش در آب را 10 ppm بیان کرده است (۲). سازمان بهداشت جهانی $70 \mu\text{g/L}$ را به عنوان حداقل غلظت مجاز برای آب آشامیدنی بیان کرده است (۳). تخریب طبیعی (2,4-D) در آب بسیار کند است، نیمه عمر آن در موقعیت‌های مختلف حدود ۶ تا بیش از ۱۷۰ روز است (۴). بر اساس نتایج مطالعات گذشته، خوردن (2,4-D) توسط حیوانات آزمایشگاهی منجر به اثرات نامطلوب بر روی چشم، تیروئید، کلیه‌ها، غدد آدرنال، تخمدان یا بیضه‌ها می‌گردد (۵). به علاوه برای گونه‌های مختلف حیوانات عوارض تراوت‌زیک، ژنوتوكسیک، نوروتوکسیک، سرکوب‌کننده سیستم ایمنی، سیتوتوکسیک به خوبی مستند شده است (۵). بنابراین، مطالعه حذف بقایای این ترکیب از منبع آب لازم است. تابه‌حال، روش‌های حذف متعددی نظیر جذب، تجزیه بیولوژیکی، فیلتراسیون غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی و همچنین تخریب فتوکاتالیستی توسط نانو ذرات جهت حذف سم (2,4-D) مورد بررسی قرار گرفته است (۴). اکثر روش‌های متداول معاوی نظیر، هزینه بالا، عدم حذف کامل آلاینده، نیاز به افودن ترکیبات شیمیایی و تولید زیاد لجن که نیاز به تصفیه اضافی می‌باشد را دارا



فتوکاتالیستی تا غلظت ۲ گرم بر لیتر کارایی تجزیه سم (2, 4-D) افزایش و برای میزان 3 g/L دارای سکون و یا کاهش جزئی بوده اما راندمان در میزان غلظت 4 g/L نانوذره Ag/ZnO به سرعت کاهش یافته است. به نحوی که برای غلظت سم (2, 4-D) mg/L ($2, \text{pH}=7$ ، 20°C ، غلظت نانوذره 4 g/L و زمان واکنش 180 دقیقه راندمان تجزیه سم (2, 4-D) 80 درصد بوده در حالی که تحت شرایط مشابه و برای غلظت 4 g/L نانوذره موردنظر راندمان تجزیه به 47 درصد کاهش یافته است.

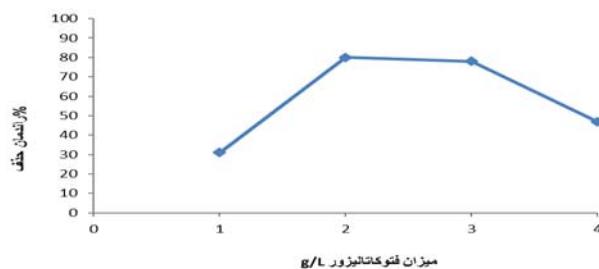
تأثیر pH در این تحقیق، جهت تعیین اثر pH بر فرآیند تجزیه سم (2, 4-D) توسط نانوذره Ag/ZnO ، اثر pH های (11 و 20 mg/L) بر محلول سم (2, 4-D) با غلظت اولیه $(7,5,3,9\text{ mg/L})$ بر روی همان های مختلف تجزیه فتوکاتالیستی، نانو ذرات موجود در محلول با استفاده از دستگاه سانتریوفوژ حذف و غلظت باقیمانده سم از طریق سنجش میزان جذب نوری در طول موج 285 نانومتر و به روش اسپکتروفوتومتری اندازه گیری شد ($2,5,9,13$).

با توجه به نتایج، بیشترین راندمان تجزیه سم (2, 4-D) در $\text{pH}=7$ مشاهده گردید. بر اساس نتایج با افزایش از 3 به 7 راندمان تجزیه افزایش یافته که به ترتیب از 11 به 85 درصد رسیده. از طرفی با افزایش pH از 7 به 11 مجدداً راندمان کاهش یافته به طوری که راندمان تجزیه در $\text{pH}=9$ و 11 به ترتیب 16 و $15/5$ درصد بوده است.

سم $2,4-\text{D}$ کلروفنوکسی استیک اسید با استفاده از پودر خالص تهیه گردید. سپس از محلول استوک، غلظت های 10 ، 20 ، 30 mg/L مقدار معینی از داخل بالن 100 میلی لیتری که حاوی غلظت مشخص نمونه بود برداشته و به داخل ظرف شیشه ای ریخته و بر حسب متغیری که می خواستیم اندازه گیری کنیم (pH ، زمان تماس، مقدار کاتالیزور) تحت آن شرایط ظرف شیشه ای را در معرض پرتو UV-C قرار داده شد و برای اینکه مواد داخل ظرف شیشه ای خوب مخلوط شوند از مگنت استفاده شد ولوله را بر روی همنز یا هیتر قرار داده شد و با توجه به اهداف مطالعه در طی زمان های مختلف تجزیه فتوکاتالیستی، نانو ذرات موجود در محلول با استفاده از دستگاه سانتریوفوژ حذف و غلظت باقیمانده سم از طریق سنجش میزان جذب نوری در طول موج 285 نانومتر و به روش اسپکتروفوتومتری اندازه گیری شد ($2,5,9,13$).

یافته ها

تأثیر غلظت فتوکاتالیست Ag/ZnO در این قسمت از مطالعه فتوکاتالیزور Ag/ZnO در غلظت های (4 g/L و $2,1,3$) و در غلظت 20 mg/L از محلول سم (2, 4-D) ابتدا 20 دقیقه در تاریکی و سپس 180 دقیقه در حضور لامپ UV-C موردنبررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل ۱ نشان داده شده. با توجه به شکل ۱ با افزایش میزان نانو ذرات طی واکنش های



شکل ۱: اثر میزان فتوکاتالیزور Ag/ZnO بر کارایی تجزیه سم (2, 4-D) طی فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی

جدول ۱: اثر pH محلول بر راندمان تجزیه سم (غله اولیه سم 180 mg/L ، زمان تابش 20 دقیقه)

راندمان تجزیه سم (2, 4-D)	pH
۱۱	۳
۲۲	۵
۸۵	۷
۱۶	۹
۱۵/۵	۱۱

شکل ۲ با افزایش زمان واکنش تا زمان 240 دقیقه راندمان تجزیه

افزایش می‌باید با این حال پس از زمان 180 دقیقه میزان تجزیه تغییر

قابل ملاحظه‌ای ندارد. بر اساس نتایج بهترین زمان تجزیه سم (2,

4-D) طی فرآیند Ag/ZnO در 180 دقیقه اول مشاهده شده است.

به علاوه با افزایش غلظت سم راندمان تجزیه کاهش یافته است.

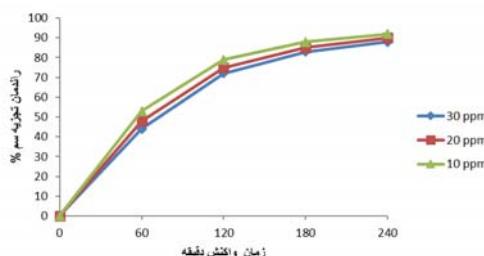
اثر غلظت اولیه سم و زمان واکنش

در این مرحله از تحقیق میزان $\text{pH}=7$ و میزان فتوکاتالیزور

2 گرم بر لیتر بوده و اثر غلظت‌های سم (30 mg/L)

($10, 20, 60, 120, 180, 240 \text{ دقیقه}$) مورد بررسی

قرار گرفت؛ که نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است. با توجه به



شکل ۲: اثر غلظت اولیه سم و زمان واکنش بر کارایی تجزیه سم (2, 4-D) طی فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی ($\text{Ag}/\text{ZnO}=2 \text{ g/L}$, $\text{pH}=7$)



سینتیک واکنش، داده‌های تجزیه در حضور نور UV-C با استفاده

از مدل شبه درجه اول بررسی شد که در نمودار ۳ ارائه شده است.

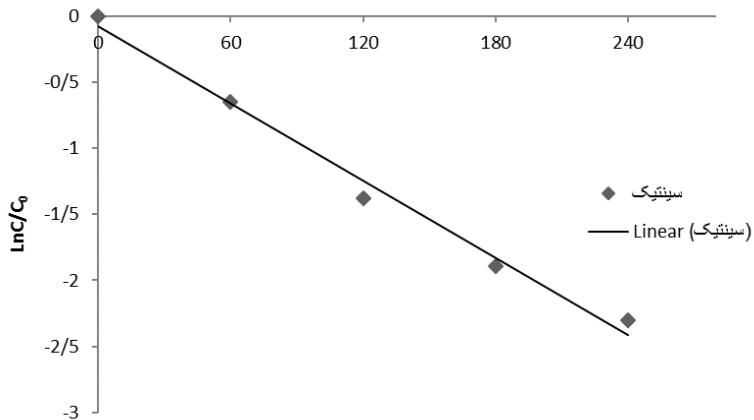
همان‌گونه که مشاهده شد سینتیک واکنش تجزیه بر اساس مدل نامبرده مورد بررسی قرار گرفت. R^2 مدل شبه درجه اول در حضور UV-C برابر با 0.988 بوده این مدل به عنوان بهترین نمونه جهت توصیف رفتار سینتیکی تجزیه سم از محیط‌های آبی طی فرآیند

フトکاتالیستی در حضور Ag/ZnO انتخاب شد ($14, 16, 12$).

سینتیک تجزیه سم (2,4-D) طی فرآیند فتوکاتالیستی

یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم اکسیداسیون فتوشیمیایی پیش‌بینی سرعت فرآیند تجزیه است که توسط سینتیک تجزیه آلایندها کنترل می‌شود. جهت تعیین سینتیک تجزیه سم توسط نانو ذرات Ag/ZnO , محلول سم با غلظت اولیه 20 میلی‌گرم بر لیتر و در زمان‌های $(120, 180, 240)$ دقیقه، غلظت بهینه نانوذره $L \text{ mg/L}$ و $\text{pH}=7$ بررسی شد. جهت تعیین

زمان واکنش دقیقه



نمودار ۳: مدل سینتیک شبه درجه اول در تجزیه سم (2,4-D) طی فرآیند فتوکاتالیستی

نانوکاتالیزور تا اندازه خاصی باعث افزایش راندمان می‌شود و بعداز آن به دلیل ایجاد کدورت در محلول و کاهش نفوذ پتو-UV-C باعث کاهش راندمان تجزیه آلاینده می‌شود ($10, 17$). در بررسی اثر pH های مختلف بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی، نتایج نشان داد که تغییرات pH تأثیر قابل توجهی بر میزان تجزیه سم دارد. علل این تأثیر بر تجزیه سم موردنظر می‌تواند به تأثیر محیط بر خصوصیات سطحی نانوذره و شرایط یونیزاسیون آلاینده

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که تابش UV-C به تنها یی تأثیری در تجزیه سم (2,4-D) ندارد. همچنین با افزایش غلظت فتوکاتالیزور Ag/ZnO از 1 g/L به 2 راندمان تجزیه سم افزایش قابل قبولی داشت و در غلظت‌های بالاتر راندمان تجزیه روند کاهشی داشته است. محققین دیگر نظری دانشور و همکارانش (1385) و همچنین Ba-Abbad و همکارانش (2010) به این نتیجه رسیدند غلظت



(۲۰۱۳)، Akpan و همکارانش (۲۰۱۱) نیز به این نتیجه دست یافته‌ند (۱۶، ۱۵، ۱۱). و تجزیه آلاینده موردنظر طی فرآیند فتوکاتالیستی Ag/ZnO از سینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کند در مطالعه‌ای که طباطبایی (۲۰۱۱) و Galindo و همکاران (۲۰۰۸) انجام دادند نیز به همین نتایج دست یافته‌ند (۱۷، ۱۸).

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی یزد در قالب پایان‌نامه دانشجویی انجام شده است که بدین‌وسیله تشکر و قدردانی می‌شود.

موردنظر مربوط باشد؛ که بیشترین راندمان تجزیه سم در این مطالعه در pH=۷ مشاهده می‌شود. به علاوه با افزایش زمان واکنش (2-4-D) راندمان تجزیه افزایش یافته و با افزایش غلظت سم راندمان تجزیه کاهش یافته، علت آن این است که تحت شرایطی که دوز کاتالیزور، شدت نور و مدت زمان تابش ثابت بوده ولی غلظت اولیه آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده بر روی سطح کاتالیست ثابت است. همچنین در غلظت‌های بالاتر سم قسمتی از اشعه ممکن است جذب مولکول‌های سم شود. بنابراین در غلظت‌های پایین‌تر سم، راندمان تجزیه بیشتر از غلظت‌های بالاتر است. محققین دیگر نظر Abdallah و همکارانش (۲۰۱۳)، همچنین Bian و همکارانش

References

- 1- Pirsahab M, Sharafi k, dargahi a. Performance of Granular Activated Carbon to 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid Aemoval from Aqueous Environments . Iran. J. Health & Environ 2012; 2: 28-21. [persian]
- 2- KunduS, Pal A, Dikshit A. UV induced degradation of herbicide 2,4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. Chemical Engineering Journal 2006: 122-9
- 3- Han D, Jia W, Liang H. Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. Journal of Environmental Sciences 2010; 22(2): 237–41.
- 4- Bian X, Chen J, Ji R. Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) by Novel Photocatalytic Material of Tourmaline-Coated TiO² Nanoparticles: Kinetic Study and Model. materials. 2013; (6): 1530-42
- 5- Akpan U G, Hameed B H. Photocatalytic degradation of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid by Ca–Ce–W–TiO₂ composite photocatalyst. Chemical Engineering Journal 2011; 369– 75



- 6- Bukowska B. Toxicity of 2,4- Dichlorophenoxyacetic Acid – Molecular Mechanisms. Polish J of Environ Stud. 2006; 15: 365 -74.
- 7- Asadi A., Dehghani M, Zare M r, et al. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using process UV / ZnO, UV/H₂O₂ and UV/TiO². Journal of North Khorasan University of Medical Sciences 2011; 3: 7-13 .[persian]
- 8- Parastar S, Poureshg Y, Nasseri S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. Journal of Health and autumn 1391: 54 – 61. [persian]
- 9-Ying-hui YU, Jun MA, Yan-jun HOU. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozonehydrogen peroxide process. Journal o f Environnemend Scietlces 2006; 18: 1043 - 9.
- 10-Daneshvar N, Khtayi A, Syed Raji M S, et al Application of nano-ZnO catalyst in the catalytic photo-oxidation of organic dye contaminated waters. Proceedings of the First Conference on Environmental Nanotechnology 1391: 578-569. [persian]
- 11- Samadi M, Khodadadi M, Rahmani A, et al. Comparison of the Efficiency of Simultaneous Application of UV/O³ for the Removal of Organophosphorus and Carbamat Pesticides in Aqueous Solutions. Journal of Water and Wastewater 1389; 1: 75-69. [persian]
- 12- Galindo F, G'omez R, Aguilar M. Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nano crystalline TiO²-CeO² sol-gel catalysts. Journal of Molecular Catalysis A 2008; 281: 119–25
- 13- Ba-Abbad M, Kadhum A A H, Mohamad A B, Takriff M S, Sopian K. Solar Photocatalytic Degradation of Environmental Pollutants Using ZnO Prepared by Sol-Gel: 2, 4- Dichlorophenol as Case Study. Int J of Thermal & Environmental Engineering 2010; 1(1): 37-42
- 14- Mahvi A, Ghanbarian M, Nabizade R, et al. Photocatalytic Degradation of Alkyle Benzene Solfunate (LAS) from Aqueous Solution Using TiO² Nanoparticles. Journal of Water and Waste 1392; 1-8. [persian]
- 15- Safari H, Ahmadpoor A, Mousavi S A,et al. Comparison of ZnO and TiO² nanoparticles for photocatalytic removal of aqueous acid Trftalyk. Fourteenth Congress of Chemical Engineering 1390; 5-1. [persian]
- 16- Asadi A, Dehghani H, Zare M r, et al. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using process UV / ZnO, UV/H₂O₂ and UV/TiO². North Khorasan University of Medical Sciences, Winter 1390; 3: 7-13 .[persian]



17-Tabatabae M, Mirrahimi S A. Photodegradation of Dye Pollutant on Ag/ZnO Nanocatalyst under UV-irradiation. Oriental Journalof Chemistry 2011; 27(1): 65.

18- Galindo F, G'omez R, Aguilar M. Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO_2 - CeO_2 sol-gel catalysts. Journal of Molecular Catalysis A 2008; 28:119–25.



Application of the Photocatalytic Process of Ag-ZnO / UV-C for the Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid In Aqueous Aolutions

Ghaneian MT (Ph.D)¹, Tabatabae M (Ph.D)², Ehrampoush MH (Ph.D)³, Dehghani A (Ph.D)⁴, nafisi MR (MS.c)⁵

1-Associate Professor Department of Environmental Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

2- Professor Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Yazd

3- Professor, Department of Environmental Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

4- Assistant professor, Department of Biostatistics & Epidemiology, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences-Yazd, Iran.

5- MS.c Student of Environmental Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

Abstract

Introduction: A variety of pesticides is used to combat weeds. Check-resistant residues of contaminants in drinking water resources have detrimental effects on human health and on environment. In recent years, advanced oxidation methods to remove toxins from the environment, particularly the aquatic environment is further considered.

Methods: In this study, samples adding different concentrations (mg/L 10, 20, 30) of pesticides were prepared in deionized water. Specimens of the individual phases in a batch reactor with the catalyst (g / L 1, 2, 3 and, 4), pH (3, 5, 7, 9, 11) and contact time (60, 120, 180, 240 min) exposure contacts coupled Ag / ZnO and UV-c was performed.

Results: The results showed a reduction in pesticide concentrations (2, 4-D) and increasing the reaction time, the degradation efficiency increases. The highest degradation efficiency was for 240 minutes and the initial concentration of toxin was (2, 4-D) 10 mg/L to 96 percent. The kinetics of the elimination of toxins (2, 4-D) by the process of photocatalytic Ag / ZnO in the presence of UV-C light corresponded to the pseudo first.

Conclusion: The most effective degradation of toxins (2, 4-D) by the process of photocatalytic Ag / ZnO under conditions of neutral pH and with increasing reaction time and reduce toxin concentrations (2, 4-D) is the result.

Keywords: Photocatalyst nanoparticles, Resticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, Ag / ZnO, Water pollution